

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PCT

**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM**  
**Internationales Büro**

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

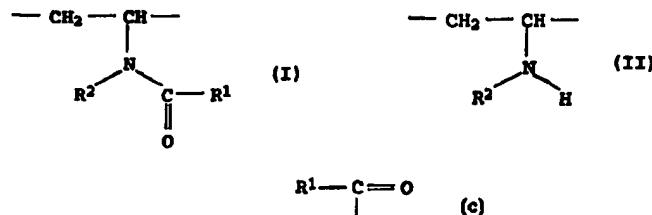
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08F 271/00, 8/12, B01F 17/00, C09B 67/00, C11D 3/37, D21H 17/34, C09K 17/20, C05G 3/00</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/25981</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>18. Juni 1998 (18.06.98)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP97/06652		
(22) Internationales Anmeldedatum:	28. November 1997 (28.11.97)		
(30) Prioritätsdaten: 196 51 243.3	10. Dezember 1996 (10.12.96) DE		
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>			
(72) Erfinder; und			
(73) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>NEGELE, Anton [DE/DE]; Platanenweg 2, D-67146 Deidesheim (DE). RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahornweg 37, D-67122 Altrip (DE). UTECHT, Jens [DE/DE]; St.-Leoner-Strasse 6a, D-68809 Neulußheim (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE).</b>			
(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>			
<b>Veröffentlicht</b>			
<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			

(54) Title: AMPHIPHILIC GRAFT POLYMERS BASED ON GRAFT BASES CONTAINING N-VINYLCARBOXYLIC ACID UNITS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE

**(54) Bezeichnung:** AMPHIPHILE PFROPFPOLYMERATE AUF BASIS VON N-VINYLCARBONSÄUREAMID-EINHEITEN ENTHALTENDEN PFROPFGRUNDLAGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

**(57) Abstract**

The invention concerns amphiphilic graft polymers in which the graft base is a polymer containing at least 5 wt % of units of formula (I) and optionally units of formula (II), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> being H or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, wherein (a) styrene, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> alkylstyrene and/or vinyltoluene and optionally (b) other monoethylenically unsaturated monomers which can be copolymerized therewith are grafted onto the graft base in a weight ratio of between 1: 99 and 99: 1, and wherein the group (c) is optionally partially or completely cleaved off the graft polymers, forming amino groups. The invention also concerns processes for preparing and using the amphiphilic graft polymers as consolidating agents for paper, as fixing agents for disruptive water-soluble and water-insoluble agents in paper manufacture, as dispersants for inorganic and organic pigments, dyes, concrete and plant-protecting agents, as detergent additives, as coating material for fertilisers and plant-protecting agents, as floor-maintenance agents, as protective colloids for aqueous polymer dispersions, as thickeners for cosmetic formulations, as conditioners for skin-care agents and as a component of hair-cosmetic preparations and cosmetic preparations for oral hygiene.



**(57) Zusammenfassung**

Amphiphile Ppropfpolymerisate, bei denen die Ppropfgrundlage ein Polymerisat ist, das mindestens 5 Gew.-% Einheiten der Formel (I) und gegebenenfalls Einheiten der Formel (II) enthält, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten, wobei auf die Ppropfgrundlage (a) Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol und gegebenenfalls (b) andere damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere im Gewichtsverhältnis 1:99 bis 99:1 aufgepropft sind und wobei die Gruppe (c) gegebenenfalls teilweise oder vollständig unter Bildung von Aminogruppen aus den Ppropfpolymerisaten abgespalten ist, Verfahren zur Herstellung und Verwendung der amphiphilen Ppropfpolymerisate als Verfestigungsmittel für Papier, als Fixiermittel für wasserlösliche und wasserunlösliche Störstoffe bei der Herstellung von Papier, als Dispergiertmittel für anorganische und organische Pigmente, Farbstoffe, Beton und Pflanzenschutzmittel, als Waschmitteladditiv, als Beschichtungsmaterial für Düngemittel und Pflanzenschutzmittel, als Fußbodenpflegemittel, als Schutzkolloid für wäßrige Polymerdispersionen, als Verdicker für Kosmetikformulierungen, als Conditioner für Hautpflegemittel und als Bestandteil von haarkosmetischen Zubereitungen und von kosmetischen Zubereitungen für die Mundpflege.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Amphiphile Ppropfpolymerisate auf Basis von N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Ppropfgrundlagen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

## Beschreibung

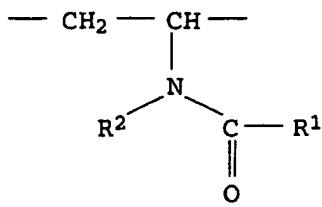
Die Erfindung betrifft amphiphile Ppropfpolymerisate auf Basis von N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Ppropfgrundlagen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Verfestigungsmittel für Papier, als Fixiermittel für wasserlösliche und wasserunlösliche Störstoffe bei der Herstellung von Papier, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, als Dispergiermittel für anorganische und organische Pigmente, Farbstoffe, Beton- und Pflanzenschutzmittel, als Beschichtungsmaterial für Düngemittel und Pflanzenschutzmittel, als Bodenpflegemittel, als Schutzkolloid für wäßrige Polymerdispersionen, als Verdicker für Kosmetikformulierungen, als Conditioner für Hautpflegemittel und als Bestandteil von haarkosmetischen Zubereitungen und von kosmetischen Zubereitungen für die Mundpflege.

Aus der DE-A-27 11 458 ist ein Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit eines Fäulnis verhindernden Schutzanstrichfilms bekannt, wobei man auf den Schutzanstrichfilm zur Bildung eines Schutzüberzugs eine Zusammensetzung aufbringt, die ein Polymer enthält, das durch Polymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren aus der Gruppe Methacrylsäureester, Acrylsäureester, Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Vinylacetat in Anwesenheit eines hydrophilen Polymeren aus der Gruppe Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylamin hergestellt wurde. Die Ppropfpolymeren werden durch radikalisch initiierte Polymerisation der Monomeren in Gegenwart der genannten Polymeren in einem organischen Lösemittel wie Toluol hergestellt.

Aus der US-A-4 238 579 sind Copolymerisate bekannt, die Vinylamin- und Styroleinheiten enthalten. Sie werden durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Vinylacetamid und Styrol in Substanz oder in Lösung und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Amidgruppen des einpolymerisierten N-Vinylacetamids unter Bildung von Aminogruppen hergestellt. Die Polymeren werden beispielsweise als Beschichtungsmittel oder als Härter für Epoxidharze verwendet.

Aus der WO-A-95/25759 sind Ppropfpolymerisate bekannt, bei denen die Ppropfgrundlage ein Polymerisat ist, das jeweils mindestens 5 Gew.-% Einheiten der Formeln

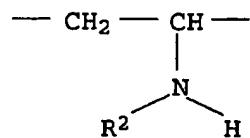
5



10

(I)

und/oder



(II)

10

enthält, wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl bedeuten. Auf die Ppropfgrundlage sind monoethylenisch ungesättigte Monomere im Gewichtsverhältnis 100 : 1 bis 1 : 100 aufgepropft.

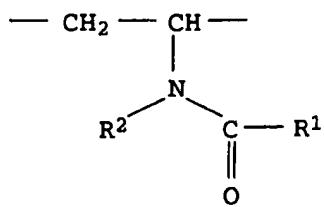
Auf die Ppropfgrundlage werden bevorzugt Monomere aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Acrylnitril und Vinylacetat aufgepropft. Die Ppropfpolymerisate werden beispielsweise als Dispergiertmittel für Pigmente, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, als Verfestiger für Papier und als Mittel für die Bodenverbesserung und Düngemittelkompaktierung verwendet.

25 Soweit die oben beschriebenen Ppropfpolymerisate bei der Herstellung von Papier eingesetzt werden, lässt ihre Wirksamkeit, insbesondere die Fixierwirkung für lösliche und unlösliche Störstoffe bei der Papierherstellung noch Wünsche offen.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Ppropfpolymerisate zur Verfügung zu stellen, die insbesondere bei der Herstellung von Papier lösliche und unlösliche Störstoffe wie Pitch wirksam auf dem gebildeten Papierblatt fixieren.

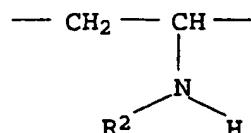
35 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit amphiphilen Ppropfpolymerisaten auf Basis von N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthaltenden Ppropfgrundlagen, wenn die Ppropfgrundlage ein Polymerisat ist, das mindestens 5 Gew.-% Einheiten der Formel

40



45

(I)

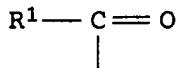
und gegebenenfalls  
Einheiten der Formel

(II)

enthält, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten, wobei auf die Ppropfgrundlage

- 5 (a) Styrol, C<sub>1</sub> bis C<sub>2</sub>-Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol und gegebenenfalls
- (b) andere damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

im Gewichtsverhältnis 1:99 bis 99:1 aufgeppropft sind und wobei  
10 die Gruppe

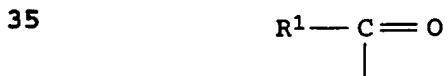


15 gegebenenfalls teilweise oder vollständig unter Bildung von Aminogruppen aus den Ppropfpolymerisaten abgespalten ist.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der obengenannten amphiphilen Ppropfpolymerisate, wobei  
20 man Monomerumischungen aus

- 25 (a) Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol und gegebenenfalls
- (b) anderen damit copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren

radikalisch in Gegenwart von Polymerisaten, die mindestens  
5 Gew.-% Einheiten der Formel (I) und gegebenenfalls Einheiten  
30 der Formel (II) enthalten, als Ppropfgrundlage im Gewichtsverhältnis 1:99 bis 99:1 polymerisiert und gegebenenfalls im Anschluß an die Ppropfpolymerisation teilweise oder vollständig die Gruppe

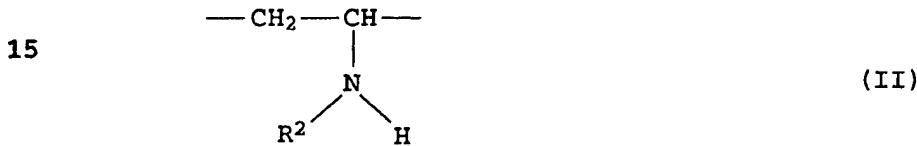


aus den Vinylcarbonsäureamid-Einheiten der Formel I unter Bildung von Aminogruppen abspaltet.

40 Die oben beschriebenen amphiphilen Ppropfpolymeren werden mit besonderem Vorteil als Fixiermittel für lösliche und kolloidale Störstoffe bei der Papierherstellung verwendet. Solche Störstoffe sind beispielsweise in Form von Huminsäuren, Ligninsulfonat, Kieselsäuren oder Holzextrakt im Papierstoff enthalten.  
45 Die amphiphilen Ppropfpolymeren werden zur Fixierung von unlöslichen, lipophil/hydrophoben Störstoffen, sogenannten Stickies

oder White Pitch verwendet. Außerdem eignen sie sich als Dispergiermittel in der Papierstreichelei. Von den oben beschriebenen Anwendungen ist außerdem ihr Einsatz als Schutzkolloid für Acrylat-, Styrol- und Butadiendispersionen und der Zusatz zu 5 Wasch- und Reinigungsmitteln von Interesse.

Als Ppropfgrundlage dienen Polymerisate, die mindestens 5 Gew.-% Einheiten der oben angegebenen Formel I einpolymerisiert enthalten. Als Ppropfgrundlage kann man auch hydroisierte Poly-N-vi-  
10 nylcarbonsäureamide einsetzen, die durch Behandlung von Poly-N-vinylcarbonsäureamiden mit Säuren oder Basen zugänglich sind,  
und die neben den Einheiten der Formel I Einheiten der Formel



enthalten, wobei R<sup>2</sup> dieselbe Bedeutung hat wie in Formel I. Die  
20 Ppropfgrundlage kann gegebenenfalls bis zu 95 Gew.-% an Einheiten  
der Formel II enthalten.

Den Einheiten der Formel I liegen beispielsweise folgende Monomere zugrunde: N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid,  
25 N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinyl-Butyramid. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise N-Vinylformamid. Diese Monomeren können zur Herstellung von Polymerisaten allein, in Mischung miteinander, z.B. Mischungen  
30 aus N-Vinylformamid und N-Vinylacetamid oder zusammen mit anderen copolymerisierbaren Monomeren eingesetzt werden. Verfahren zur Herstellung solcher Homo- und Copolymerisate mit anderen Monomeren sind bekannt, vgl. EP-B-0 071 050, EP-B-0 215 387, EP-B-0 251 182, EP-A-0 528 409 und EP-A-0 337 310.

35 Als andere, mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisierbare Monomere eignen sich beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure,  
40 Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren. Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können in Form der freien Säure und - soweit vorhanden - der Anhydride oder in partiell oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Um diese Monomeren

zu neutralisieren, verwendet man vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak oder Amine, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesium-oxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, gasförmiges oder wässriges  
5 Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanol-amin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentamin.

Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Ppropfgrundlage sind beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der oben ange-  
10 gebenen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäure-ethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyiso-  
15 butylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonoethyl-ester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmeth-  
acrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-  
tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethyl-  
aminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethyl-  
20 methacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte.

Außerdem eignen sich als andere copolymerisierbare Monomere Acrylamidoglykolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Meth-  
25 allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfo-  
propyl)ester, Methacrylsäure(3-sulfopropyl)ester und Acrylamido-  
methylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acryl-  
amidomethanpropanphosphonsäure. Auch diese Säuregruppen ent-  
30 haltenden Monomeren können in Form der freien Säuren oder in partiell oder vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden.  
Geeignete Basen für die Neutralisation wurden bereits oben  
genannt. Vorzugsweise setzt man Natronlauge oder Ammoniak ein.

35 Weitere geeignete, mit N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisier-  
bare Verbindungen sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam,  
N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methyl-  
imidazol, Diallylammmoniumchlorid, Vinylacetat und Vinylpropionat.  
Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen der genannten  
40 Monomeren einzusetzen.

Die als Ppropfgrundlage eingesetzten Copolymeren enthalten minde-  
stens 5, meistens mindestens 20 und bevorzugt mindestens  
50 Gew.-% N-Vinylamide einpolymerisiert.

Die Herstellung der als Ppropfgrundlage eingesetzten Copolymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, z.B. Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

15 Die Homo- und Copolymeren von N-Vinylcarbonsäureamiden besitzen K-Werte von mindestens 7 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wäßriger Lösung bei 25°C und bei Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 20 0,1 % und 5 % liegen. Aus den oben beschriebenen Homo- und Copolymerisaten erhält man durch teilweise Abspaltung der Gruppe

$$\begin{array}{c} R^1 - C = O \\ | \end{array}$$

25 in der R<sup>1</sup> = H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl ist, unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen als Ppropfgrundlage zu verwendende gegebenenfalls hydrolysierte Copolymerisate, die Einheiten der Formeln I und II aufweisen. Wenn hydrolysierte Copolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide als Ppropfgrundlage eingesetzt werden, 30 können auch die eingesetzten Comonomeren je nach gewählter Hydrolysebedingung chemisch verändert werden, z.B. entstehen aus Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten und aus Acrylsäure-methylester-Einheiten Acrylsäure-Einheiten und aus Acrylnitril-Einheiten Acrylamid- bzw. Acrylsäure-Einheiten.

35 Als Hydrolysemittel eignen sich Mineralsäuren, wie Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder in wäßriger Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure sowie organische Säuren, wie C<sub>1</sub>- bis 40 C<sub>5</sub>-Carbonsäuren und aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Pro Formylgruppenäquivalent, das aus den einpolymerisierten Einheiten I abgespalten werden soll, kann man z.B. 0,05 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure einsetzen.

45 Die Hydrolyse der einpolymerisierten Einheiten der Struktur I kann auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z.B. von Metallhydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- und Erdalkali-

metallhydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Die Hydrolyse kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen durchgeführt werden. Die Vinylamin-einheiten können in Form der freien Amine oder auch als Ammonium-5 salze zur Ppropfung eingesetzt werden.

Die oben beschriebenen Polymerisate, die Einheiten der Formel I und gegebenenfalls II enthalten, werden der Ppropfung mit Styrol, Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol unterzogen. Nach der Pprop-10 fungsreaktion kann das resultierende Ppropfpolymeren gegebenenfalls unter den oben genannten Bedingungen nachträglich hydrolysiert werden. Danach liegen je nach den Hydrolysebedingungen funktionelle Gruppen der Formeln I und/oder II vor.

15 Zur Ppropfung wird vorzugsweise Styrol, Alkylstyrol, wie  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Ethylstyrol, und/oder Vinyltoluol als nicht hydrolysierbares und hydrophobes Monomer verwendet. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen von Styrol und/oder  $\alpha$ -Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol mit allen in der 20 WO-A-95/25759 bereits genannten und zur Ppropfung geeigneten Monomeren einzusetzen. Diese Monomeren sind oben als Comonomere für die Herstellung der Ppropfgrundlage beispielhaft genannt. Darunter fallen in bevorzugten Maße Acrylnitril, Acrylsäure-n-butylester, Methacrylsäure-n-butylester, Dimethylaminoethylacrylat 25 oder 2-Ethylhexylacrylat.

Bevorzugt werden solche amphiphilen Ppropfpolymerisate, die dadurch erhältlich sind, daß man auf eine Ppropfgrundlage aus einem Homopolymerisat aus N-Vinylformamid oder aus einem Copoly-30 merisat aus N-Vinylformamid und N-Vinylcaprolactam Monomer-mischungen aus

- (a) 5 bis 100 Gew.-% Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol und
- 35 (b) 0 bis 95 Gew.-% anderen copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren aufppropft.

Besonders bevorzugt sind amphiphile Ppropfpolymerisate zu deren 40 Herstellung man auf eine Ppropfgrundlage aus Poly-N-Vinylformamid Styrol aufppropft und im Anschluß an die Ppropfpolymerisation 5 bis 100 % der Formylgruppen unter Bildung von Aminogruppen aus dem Ppropfpolymerisat abspaltet.

45 Zur Herstellung der Ppropfpolymerisate wird Styrol, Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol in Gegenwart der Ppropfgrundlage vorzugsweise in wäßriger Lösung radikalisch polymerisiert. Eine bevor-

zugte Art der Herstellung der Ppropfcopolymerisate ist die Lösungspolymerisation, wobei die als Ppropfgrundlage eingesetzten Polymerisate, vorzugsweise in gelöster Form vorliegen. Das aufzupropfende Styrol und/oder Alkylstyrol und gegebenenfalls weitere zugesetzte Monomere werden dann der Polymerlösung entweder langsam oder auf einmal zugesetzt und in der Polymerlösung suspendiert. Für die Lösungspolymerisation eignen sich beispielsweise inerte Lösemittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, sowie Mischungen der genannten inerten Lösemittel. Bevorzugt ist die Lösungspolymerisation in Wasser oder in Mischungen aus Wasser und Alkoholen. Die Ppropfcopolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Ppropfcopolymerisate werden im allgemeinen unter Mitwendung von radikalischen Initiatoren hergestellt. Als radikalbildende Initiatoren sind vorzugsweise alle diejenigen Verbindungen geeignet, die bei der jeweils gewählten Polymerisations temperatur eine Halbwertszeit von weniger als 3 Stunden aufweisen. Falls man die Polymerisation zunächst bei niedriger Temperatur startet und bei höherer Temperatur zu Ende fährt, so ist es zweckmäßig, mit mindestens zwei bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Initiatoren zu arbeiten, nämlich zunächst einen bereits bei niedrigerer Temperatur zerfallenden Initiator für den Start der Polymerisation einzusetzen und dann die Hauptpolymerisation mit einem Initiator zu Ende zu führen, der bei höherer Temperatur zerfällt. Man kann wasserlösliche sowie wasserunlösliche Initiatoren oder Mischungen von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Initiatoren einsetzen. Die in Wasser unlöslichen Initiatoren sind dann in der organischen Phase löslich. Für die im folgenden angegebenen Temperaturbereiche kann man beispielsweise die dafür aufgeführten Initiatoren verwenden.

Temperatur: 30 bis 60°C:

35

Acetylcylohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-methyl-N-phenylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid.

Temperatur: 60 bis 80°C:

tert.-Butylperpivalat, Dioctanoxyperoxid, Dilauroylperoxid, 45 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril).

Temperatur: 80 bis 100°C:

Dibenzoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), Dimethyl-2,2'-azobisiso-5 butyrat, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat.

Temperatur: 100 bis 120°C:

Bis-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, tert.-Butylperoxyisopropyl-10 carbonat, tert.-Butylperacetat, Wasserstoffperoxid.

Temperatur: 120 bis 140°C:

2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan, Dicumylperoxid, Di-tert.-amyl-15 peroxid, Di-tert.-butylperoxid.

Temperatur: > 140°C:

p-Menthanydroperoxid, Pinanydroperoxid, Cumolhydroperoxid und  
20 tert.-Butylhydroperoxid. Verwendet man zusätzlich zu den genannten Initiatoren noch Salze oder Komplexe von Schwermetallen, z.B. Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Vanadium-, Nickel- und Chromsalze oder organische Verbindungen, wie Benzoin, Dimethylanilin oder Ascorbinsäure, so können die Halbwertszeiten der angegebenen  
25 radikalbildenden Initiatoren verringert werden. So kann man beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid unter Zusatz von 5 ppm Kupfer-II-acetylacetonat bereits so aktivieren, daß bereits bei 100°C polymerisiert werden kann. Die reduzierende Komponente von Redoxkatalysatoren kann auch beispielsweise von Verbindungen wie  
30 Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat und Hydrazin gebildet werden. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren verwendet man z.B. 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators oder einer Mischung mehrerer Polymerisationsinitiatoren. Als Redox-  
35 komponenten setzt man 0,01 bis 15 % der reduzierend wirkenden Verbindungen zu. Schwermetalle werden beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 100 ppm, vorzugsweise 0,5 bis 10 ppm eingesetzt. Oft ist es von Vorteil, eine Kombination aus Peroxid, Reduktionsmittel und Schwermetall als Redoxkatalysator einzusetzen.

40

Die Copolymerisation von Styrol, Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol und eventuellen weiteren Monomeren in Gegenwart der Ppropfgrundlage mit Einheiten der Formeln I und gegebenenfalls II kann auch durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung, gegebenenfalls in  
45 Gegenwart von UV-Initiatoren, durchgeführt werden. Für das Polymerisieren unter Einwirkung von UV-Strahlen setzt man die dafür üblicherweise in Betracht kommenden Photoinitiatoren bzw. Sen-

sibilisatoren ein. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Verbindungen wie Benzoin und Benzoinether,  $\alpha$ -Methylbenzoin oder  $\alpha$ -Phenylbenzoin. Auch sogenannte Triplet-Sensibilisatoren, wie Benzyldiketale, können verwendet werden. Als UV-Strahlungsquellen dienen beispielsweise neben energiereichen UV-Lampen, wie Kohlenbogenlampen, Quecksilberdampflampen oder Xenonlampen auch UV-arme Lichtquellen, wie Leuchtstoffröhren mit hohem Blauanteil.

Um Ppropfpolymerivate mit niedrigem K-Wert herzustellen, wird die Ppropfcopolymerisation zweckmäßigerweise in Gegenwart von Reglern durchgeführt. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich außerdem Allylverbindungen, wie Allylalkohol, Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydrazinsulfat und Butenole. Falls die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, benötigt man davon 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

Üblicherweise wird die Ppropfpolymerisation bei Temperaturen von 20 bis 200°C durchgeführt, wobei man gegebenenfalls unter erhöhtem Druck arbeitet. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt jedoch bei 30 bis 120°C.

Wenn die Reaktionen in Lösung durchgeführt werden, wählt man zweckmäßigerweise Konzentrationen zwischen 5 und 80 Gew.-%. Der bevorzugte Konzentrationsbereich liegt bei 10 bis 60 Gew.-%.

Eine bevorzugte Herstellungsart für die amphiphilen Ppropfpolymerivate ist das Eintopfverfahren, wobei in einem Reaktor zunächst die Ppropfgrundlage hergestellt, dann sofort die Ppropfkomponente auf einmal zugesetzt und dann polymerisiert oder während der Polymerisation nach Fortschritt der Reaktion zudosiert wird.

Die Ppropfpolymerivate besitzen K-Werte von mindestens 7 bis 300, bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 25°C und pH 7. Die K-Werte der Ppropfpolymerivate liegen vorzugsweise in dem Bereich von 10 bis 200. Den angegebenen K-Werten entsprechen Molmassen  $M_w$  von 200 bis 10 Millionen. Die Molmassen  $M_w$  betragen vorzugsweise 500 bis 5 Millionen. Die Molmassen  $M_w$  wurden mit Hilfe der Lichtstreuung bestimmt.

Die so erhältlichen amphiphilen Ppropfpolymerisate werden als Verfestigungsmittel für Papier, als Fixiermittel für wasserlösliche und wasserunlösliche Störstoffe bei der Herstellung von Papier, als Dispergiermittel für anorganische und organische 5 Pigmente, Farbstoffe, Beton und Pflanzenschutzmittel, als Waschmitteladditiv, als Fußbodenpflegemittel, als Schutzkolloid für wässrige Polymerdisperisonen, als Verdicker für Kosmetikformulierungen, als Conditioner für Hautpflegemittel und als Bestandteil von haarkosmetischen Zubereitungen und von kosmetischen 10 Zubereitungen für die Mundpflege verwendet.

Bei der Anwendung in Waschmitteln wirken die amphiphilen Ppropfpolymerisate als vergrauungsinhibierender Zusatz, fördern beim Waschen die Schmutzablösung (Soil-release Effekt) und inhibieren 15 die Farübertragung.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bei einer Temperatur von 25°C, einem 20 pH-Wert von 7 und unter den in den Beispielen jeweils angegebenen Konzentrationen bestimmt. Die Molmassen  $M_w$  wurden nach der Methode der Lichtstreuung bestimmt.

#### Beispiele

25

##### Ppropfgrundlage A

In einem 2 l fassenden Gefäß werden 823 g Wasser, 7,69 g 85 %ige Phosphorsäure und 6,72 g 50 %ige wässrige Natronlauge vorgelegt. 30 Der pH-Wert beträgt 6,5. Das Gefäß wird evakuiert, wobei zunächst ein Druck von 600 mbar und später von 500 mbar eingestellt wird. Der Inhalt des Gefäßes wird auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Innerhalb von 2 Stunden wird bei 80°C 245 g N-Vinylformamid (Zulauf 1) und in 3 Stunden 1,8 g 2,2'-Azobis(2-Methylpropion-35 amidin)-dihydrochlorid gelöst in 117 g Wasser (Zulauf 2) zudosiert. Nach Zulaufende wird das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei 80°C gerührt. Während der gesamten Reaktionszeit destilliert man insgesamt 149 g flüchtige Anteile ab, die kondensiert werden. Man erhält eine wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 40 24,4 %. Der K-Wert des Poly-N-Vinylformamids beträgt 63,3 (gemessen in 1 %iger wässriger Lösung). Die Molmasse  $M_w$  beträgt 70000.

##### Ppropfgrundlage B

45 In einem 2 l fassenden Gefäß werden 100 g Wasser, 2,8 g 75 %ige Phosphorsäure und 1,9 g 50 %ige wässrige Natronlauge vorgelegt. Der pH-Wert der Lösung beträgt 6,5. Die wässrige Lösung wird

unter einer Stickstoffatmosphäre auf 73°C erhitzt und der Druck auf 350 mbar eingestellt. Innerhalb von 2 Stunden dosiert man dann 200 g N-Vinylformamid (Zulauf 1) und innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 0,78 g 2,2'-Azobis(2-Methylpropionamidin)dihydrochlorid in 100 g Wasser (Zulauf 2) zu der auf 73°C erhitzten wäßrigen Lösung. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 3,5 Stunden bei 73°C auspolymerisiert. Während der gesamten Reaktionszeit destilliert man flüchtige Anteile aus dem Reaktionsgemisch und kondensiert sie. Die Menge des Kondensats beträgt insgesamt 400 g. Beim Abkühlen wird die Menge an Wasser, die abdestilliert wurde, durch Wasser ersetzt. Man erhält eine klare, farblose wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 15,5 %. Der K-Wert des Poly-N-Vinylformamids beträgt 84,7 (bestimmt in 0,5 %iger wäßriger Lösung). Die Molmasse  $M_w$  des Polymeren beträgt 300000.

#### Pfropfgrundlage C

In einem Reaktor legt man eine wäßrige Lösung von 1,8 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in 200 g Wasser vor und erhitzt die wäßrige Lösung im Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 70°C. Sobald diese Temperatur erreicht ist, gibt man innerhalb von 2 Stunden eine wäßrige Lösung von 180 g N-Vinylformamid und 20 g N-vinylcaprolactam in 150 g Wasser sowie innerhalb von 3 Stunden eine wäßrige Lösung von 25 1,6 g 2,2'-Azobis(2-Methylpropionamidin)dihydrochlorid in 50 g Wasser gleichmäßig zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 75°C gerührt. Man erhält eine wäßrige Copolymerisatlösung mit einem Feststoffgehalt von 17,3 %. Der K-Wert des Copolymerisats beträgt 78 (bestimmt bei einer Polymerkonzentration von 1 % in 5 %iger wäßriger Natriumchloridlösung). Die Molmasse  $M_w$  des Polymeren beträgt 200000.

#### Beispiel 1

35 In einem Reaktor, der mit Rührer, Rückflußkühler und Dosiervorrichtungen versehen ist, werden 1003,6 g der 15,5 %igen wäßrigen Lösung von Pfropfgrundlage B vorgelegt und unter Stickstoff auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, gibt man innerhalb von 3 Stunden 5,18 g Styrol und innerhalb 40 von 4 Stunden eine wäßrige Lösung von 0,1 g 2,2'-Azobis(2-Methylpropionamidin)dihydrochlorid in 30 g Wasser gleichmäßig zu. Nach der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei einer Temperatur von 85°C gerührt. Man erhält eine wäßrige Lösung eines Pfropfpolymerisats mit einem Feststoffgehalt von 17 %. Der 45 K-Wert des Pfropfpolymeren beträgt 85,6 (gemessen in 1 %iger wäßriger Lösung), die Molmasse  $M_w$  313000.

## Hydrolyse

## Beispiel 1.1

5 450 g der nach Beispiel 1 erhaltenen wäßrigen Polymerlösung werden unter Rühren auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Innerhalb von einer Stunde fügt man 86 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge zu und röhrt das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 80°C. Es wird dann abgekühlt und durch Zugaben von 85 g konzentrierter 10 Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des mit Styrol gepfropften Poly-N-Vinylformamids beträgt 100 %. Die Molmasse des Polymeren beträgt 200000.

## Beispiel 1.2

15

400 g der nach Beispiel 1 erhaltenen wäßrigen Lösung des Ppropfpolymerisates werden unter Rühren auf eine Temperatur von 80° erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man innerhalb von einer Stunde 57,5 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge zu 20 und röhrt das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 80°C. Danach wird es abgekühlt und durch Zugabe von 57 g konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Ppropfpolymeren beträgt 75 %. Das Propfpolymer hat eine Molmasse  $M_w$  von 230000.

25

## Beispiel 2

In dem im Beispiel 1 beschriebenen Reaktor werden 1047 g der 15,5 %igen wäßrigen Lösung der Ppropfgrundlage B in einem Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Sobald diese 30 Temperatur erreicht ist, dosiert man innerhalb von 3 Stunden 9,0 g Styrol und innerhalb von 4 Stunden eine wäßrige Lösung von 0,18 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 30 g Wasser gleichmäßig zu. Um das Reaktionsgemisch nachzupolymerisieren, gibt man anschließend 0,5 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zu und röhrt das Reaktionsgemisch 35 noch 2 Stunden bei 85°C. Man erhält eine wäßrige Lösung eines Ppropfpolymerisats mit einem Feststoffgehalt von 17,2 %. Der K-Wert des Ppropfpolymeren beträgt 85,6 (gemessen in 1 %iger 40 wäßriger Lösung), die Molmasse  $M_w$  325000.

### Hydrolyse

#### Beispiel 2.1

5 500 g der nach Beispiel 2 erhaltenen wäßrigen Lösung des Ppropf-polymeren werden auf eine Temperatur von 80°C erhitzt und innerhalb von einer Stunde mit 97 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch 2 Stunden gerührt, abgekühlt und durch Zugabe von 99 g konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Ppropfpolymeren beträgt 100 %. Das hydrolysierte Ppropfpolymerisat hat eine Molmasse  $M_w$  von 212000.

#### Beispiel 2.2

15 477,5 g der nach Beispiel 2 erhaltenen wäßrigen Lösung des Ppropfpolymeren werden auf eine Temperatur von 80°C erhitzt und innerhalb von einer Stunde mit 69,4 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 20 80°C gerührt, danach abgekühlt und durch Zugabe von 69 g konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Ppropfpolymeren beträgt 75 %. Das hydrolysierte Ppropfpolymerisat hat eine Molmasse  $M_w$  von 250000.

#### 25 Beispiel 3

In dem in Beispiel 1 angegebenen Reaktor erhitzt man 819,7 g der 24,4 %igen wäßrigen Lösung von Ppropfgrundlage A in einem Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 85°C. Bei dieser Temperatur 30 gibt man dann innerhalb von 3 Stunden 6,0 g Styrol und innerhalb von 4 Stunden eine wäßrige Lösung von 0,12 g 2,2'-Azobis-(2-Methylpropionamidin)dihydrochlorid in 30 g Wasser gleichmäßig zu. Zur Nachpolymerisation fügt man anschließend 0,5 g 2,2'-Azo-bis-(2-Methylpropionamidin)dihydrochlorid zu und röhrt das Reak-35 tionsgemisch noch 2 Stunden bei einer Temperatur von 85°C. Man erhält eine wäßrige Lösung eines Ppropfpolymeren mit einem Feststoffgehalt von 23,4 % und einer Molmasse  $M_w$  von 74000.

#### Beispiel 3.1

40 430 g der nach Beispiel 3 hergestellten wäßrigen Lösung des Ppropfpolymeren werden auf eine Temperatur von 80°C erhitzt und innerhalb von einer Stunde mit 118 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge versetzt. Nach Zugabe der Natronlauge wird das Reak-45 tionsgemisch noch 2 Stunden bei 80°C gerührt, danach abgekühlt und durch Zugabe von 108 g konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Ppropfpoly-

merisats beträgt 100 %. Das hydrolysierte Ppropfpolymerisat hat eine Molmasse  $M_w$  von 50000.

Beispiel 3.2

5

375 g der nach Beispiel 3 erhaltenen wäßrigen Lösung einer Ppropfpolymerisats werden auf eine Temperatur von 80°C erhitzt und innerhalb von einer Stunde mit 77,3 g eine 50 %igen wäßrigen Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch 10 2 Stunden bei 80°C gerührt, danach abgekühlt und durch Zugabe von 75 g konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Ppropfpolymerisats beträgt 75 %. Das hydrolysierte Ppropfpolymerisat hat eine Molmasse  $M_w$  von 75000.

15

Beispiel 4

In dem in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor werden 901,6 g der 24,4 %igen wäßrigen Lösung von Ppropfgrundlage A vorgelegt und 20 im Stickstoffstrom auf 85°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden dann innerhalb von 3 Stunden 11,0 g Styrol und innerhalb von 4 Stunden eine wäßrige Lösung von 0,22 g 2,2'-Azobis(2-Methyl-propionamidin)dihydrochlorid in 30 g Wasser gleichmäßig zudosiert. Danach fügt man 0,5 g 2,2'-Azobis(2-Methylpropionamidin)dihydrochlorid zu und röhrt das Reaktionsgemisch noch 25 2 Stunden zur Nachpolymerisation bei 85°C. Man erhält eine wäßrige Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 23,5 %. Die Molmasse  $M_w$  des Ppropfpolymeren beträgt 77000.

30 Beispiel 4.1

470 g der nach Beispiel 4 erhaltenen wäßrigen Lösung des Ppropfpolymerisats werden auf 80°C erhitzt und innerhalb einer Stunde mit 129 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch 2 Stunden gerührt, danach abgekühlt und durch Zugabe von 123 g konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Ppropfpolymeren beträgt 100 %. Die Molmasse  $M_w$  des hydrolysierten Ppropfpolymerisats beträgt 52000.

40

Beispiel 4.2

425 g der nach Beispiel 4 erhaltenen wäßrigen Lösung des Ppropfpolymerisats werden auf 80°C erhitzt und innerhalb einer Stunde 45 mit 87,6 g 50 %iger wäßriger Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 2 Stunden gerührt, danach abgekühlt und durch Zugabe von 85 g konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert

## 16

von 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Ppropfpolymerisats beträgt 75 %. Das hydrolysierte Ppropfpolymerisat hat eine Molmasse  $M_w$  von 49000.

## 5 Beispiel 5

In dem in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor werden 941 g der 17 %igen wäßrigen Lösung von Ppropfgrundlage B in einer Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Bei dieser 10 Temperatur dosiert man innerhalb von 3 Stunden ein Monomergemisch aus 23,58 g n-Butylacrylat, 5,05 g Styrol und 3,37 g Acrylnitril sowie getrennt davon innerhalb von 4 Stunden ein wäßrige Lösung von 0,64 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 100 g Wasser gleichmäßig zu. Danach fügt man 0,3 g 2,2'-Azobis- 15 (2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zu und röhrt das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 85°C. Man erhält eine weiße Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 18,1 %. Die Molmasse  $M_w$  des Polymeren beträgt 357000.

## 20 Beispiel 6

In dem in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor werden 1123 g der wäßrigen Lösung von Ppropfgrundlage B in einer Stickstoffatmosphäre auf 60°C erhitzt. Bei dieser Temperatur dosiert man 25 innerhalb von 3 Stunden 76,8 g Styrol und innerhalb von 4 Stunden 3,0 g eine Lösung von 3,0 g VA 044 in 30 g Toluol gleichmäßig zu. Danach gibt man 0,5 g VA 044 zum Reaktionsgemisch und röhrt es zur Nachpolymerisation 3 Stunden bei 70°C. Man erhält eine weiße Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 16 %. Das Polymer 30 hat eine Molmasse  $M_w$  von 230000.

## Beispiel 7

In dem in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor werden 491 ,3 g der 35 17,3 %igen wäßrigen Lösung von Ppropfgrundlage C in einem Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, dosiert man innerhalb 3 Stunden 9 g Styrol und innerhalb von 4 Stunden eine wäßrige Lösung von 0,18 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 30 g Wasser 40 gleichmäßig zu. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid versetzt und 2 Stunden bei 85°C zur Nachpolymerisation gerührt. Man erhält eine weiße Polymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 18,7 %. Die Molmasse  $M_w$  des Polymeren beträgt 239000.

## Anwendungstechnische Beispiele

Die Copolymeren werden bei der Herstellung von Papier als Fixiermittel für Störstoffe in Mengen von 0,30 bis 1,5 Gew.-%, bezogen 5 auf Faserstoff, der Papiersuspension zugesetzt. Als Maß für die Fixierleistung wird die optische Durchlässigkeit des Filtrats bestimmt. Folgende Polymere wurden getestet:

Polymer 1: das nach Beispiel 1.2 hergestellte zu 75 %  
10 hydrolysierte und mit Styrol gepfropfte Polyvinylformamid.

Polymer 2: hergestellt nach Beispiel 4.1.

Polymer 3: Poly-diallyl-dimethylammoniumchlorid mit einer Mol-  
15 masse  $M_w$  von 200000 (Vergleich gemäß Stand der Technik).

Polymer 4: handelsübliches, hochmolekulares, wasserlösliches Po-  
lymerisat auf Basis modifiziertem Polyethylenimin (Catiofast SF)  
Vergleich gemäß Stand der Technik.

20

Beispiel 8

Eine wässrige Faseraufschämmung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 2 % wurde in gleiche Anteile ge-  
25 teilt und jeweils mit einer wässrigen Lösung von 5 % Huminsäure als Störstoff versetzt. Zu Proben dieser Pulpe gab man jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Polymer 1 sowie zusätzlich noch jeweils die gleiche Menge eines handelsüblichen hochmoleku-  
laren, kationischen Polyacrylamids als Flockungsmittel. Nach  
30 Durchmischen und Filtrieren des geflockten Papierstoffs wird die Extinktion des Filtrats bei 340 nm bestimmt.

35

40

45

Tabelle 1:

	eingesetztes Fixiermittel	Menge Polymer, bezogen auf Papierstoff [%]	Extinktion des Filtrats bei 340 nm
5	Beispiele gemäß Erfindung		
a)	Polymer 1	0,30	0.793
10	b) Polymer 1	0,50	0.470
c)	Polymer 1	0,80	0.256
d)	Polymer 1	1,00	0.193
e)	Polymer 1	1,25	0.183
15	f) Polymer 1	1,50	0.129
	Vergleichsbeispiele		
20	a) Polymer 3	0,00	1.087
b)	Polymer 3	0,30	0.549
c)	Polymer 3	0.50	0.284
d)	Polymer 3	0.80	0.222
e)	Polymer 3	1.00	0.214
25	f) Polymer 3	1.25	0.189
g)	Polymer 3	1.50	0.167

## Beispiel 9

30 Eine wässrige Faseraufschlammung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 2 % wurde in gleiche Anteile geteilt und jeweils mit einer wässrigen Lösung von A) 0,2 % Holzextrakt, B) 5 % Huminsäure und C) 15 % Ligninsulfonat als Störstoff versetzt. Zu Proben dieser Pulpe gab man jeweils die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an zu prüfendem Polymer sowie zusätzlich noch jeweils die gleiche Menge eines handelsüblichen, hochmolekularen, kationischen Polyacrylamids als Flockungsmittel. Nach Durchmischen und Filtrieren des geflockten Papierstoffs wird die Extinktion des Filtrats bei 340 nm bestimmt.

40

45

Tabelle 2:

	eingesetztes Fixiermittel	Menge Polymer, bezogen auf Papierstoff [%]	Extinktion des Filtrats bei 340 nm Störstoff		
			A	B	C
Beispiele gemäß Erfindung					
10	a) Polymer 1	0,30	0,434	0,656	0,831
	b) Polymer 1	0,50	0,428	0,266	0,796
	c) Polymer 1	0,80	0,311	0,163	0,857
15	d) Polymer 1	1,00	0,297	0,139	0,561
	e) Polymer 1	1,25	0,236	0,123	0,411
	f) Polymer 1	1,50	0,227	0,118	0,304
Vergleichsbeispiele					
20	a) Polymer 3	0,00	0,515	1,087	0,821
	b) Polymer 3	0,30	0,411	0,549	0,882
	c) Polymer 3	0,50	0,373	0,284	0,880
	d) Polymer 3	0,80	0,332	0,222	0,871
25	e) Polymer 3	1,00	0,310	0,214	0,855
	f) Polymer 3	1,25	0,283	0,189	0,847
	g) Polymer 3	1,50	0,266	0,167	0,411

## 30 Beispiel 10

Eine wässrige Faseraufschämmung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 2 % wurde in gleiche Anteile geteilt und jeweils mit einer wässrigen Lösung von A) 0,2 % Holzextrakt, B) 5 % Huminsäure und C) 15 % Ligninsulfonat als Störstoff versetzt. Zu Proben dieser Pulpe gab man jeweils die in Tabelle 3 angegebenen Mengen an zu prüfendem Polymer sowie zusätzlich noch jeweils die gleiche Menge eines handelsüblichen hochmolekularen, kationischen Polyacrylamids als Flockungsmittel. Nach Durchmischen und Filtrieren des geflockten Papierstoffs wird die Extinktion des Filtrats bei 340 nm bestimmt.

Tabelle 3:

	eingesetztes Polymer	Menge Polymer, bezogen auf Papierstoff [%]	Extinktion des Filtrats bei 340 nm Störstoff		
			A	B	C
<b>Beispiele gemäß Erfindung</b>					
10	a) Polymer 2	0,30	0,442	0,642	0,862
	b) Polymer 2	0,50	0,425	0,396	0,854
	c) Polymer 2	0,80	0,375	0,191	0,853
15	d) Polymer 2	1,00	0,318	0,132	0,850
	e) Polymer 2	1,25	0,291	0,112	0,788
	f) Polymer 2	1,50	0,264	0,109	0,352
<b>Vergleichsbeispiele</b>					
20	a) Polymer 4	0,00	0,561	1,162	0,862
	b) Polymer 4	0,30	0,484	0,511	0,972
	c) Polymer 4	0,50	0,426	0,224	0,853
	d) Polymer 4	0,80	0,393	0,175	0,797
25	e) Polymer 4	1,00	0,382	0,131	0,718
	f) Polymer 4	1,25	0,301	0,110	0,311
	g) Polymer 4	1,50	0,200	0,111	0,289

30

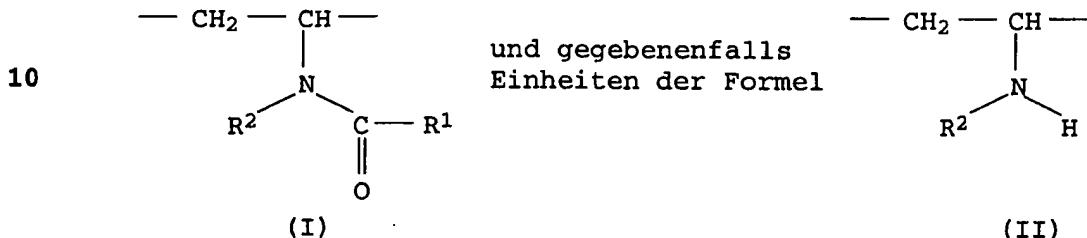
35

40

45

## Patentansprüche

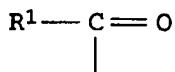
1. Amphiphile Ppropfpolymerisate auf Basis von N-Vinylcarbon-  
 5 säureamid-Einheiten enthaltenden Ppropfgrundlagen, dadurch  
 gekennzeichnet, daß die Ppropfgrundlage ein Polymerisat ist,  
 das mindestens 5 Gew.-% Einheiten der Formel



15 enthält, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten,  
 wobei auf die Ppropfgrundlage

20 (a) Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol und  
 gegebenenfalls  
 (b) andere damit copolymerisierbare monoethylenisch  
 ungesättigte Monomere

25 im Gewichtsverhältnis 1:99 bis 99:1 aufgeppropft sind und  
 wobei die Gruppe



30 gegebenenfalls teilweise oder vollständig unter Bildung von  
 Aminogruppen aus den Ppropfpolymerisaten abgespalten ist.

2. Amphiphile Ppropfpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch  
 gekennzeichnet, daß auf eine Ppropfgrundlage aus einem Homopolymerisat aus N-Vinylformamid und aus einem Copolymerisat  
 35 aus N-Vinylformamid und N-Vinylcaprolactam Monomerermischungen  
 aus

40 (a) 5 bis 100 Gew.-% Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkylstyrol und/oder  
 Vinyltoluol und  
 (b) 0 bis 95 Gew.-% anderen copolymerisierbaren mono-  
 ethylenisch ungesättigten Monomeren

aufgeppropft sind.

45 3. Amphiphile Ppropfpolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
 gekennzeichnet, daß man auf eine Ppropfgrundlage aus Poly-N-  
 Vinylformamid Styrol aufgeppropft ist und daß im Anschluß an

22

die Ppropfpolymerisation 5 bis 100 % der Formylgruppen unter Bildung von Aminogruppen aus dem Ppropfpolymerisat abgespalten sind.

5 4. Verfahren zur Herstellung der amphiphilen Ppropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomermischungen aus

- 10 (a) Styrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkylstyrol und/oder Vinyltoluol und gegebenenfalls
- (b) andere damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

15 radikalisch in Gegenwart von Polymerisaten, die mindestens 5 Gew.-% Einheiten der Formel (I) und gegebenenfalls Einheiten der Formel (II) enthalten, als Ppropfgrundlage im Gewichtsverhältnis 1 : 99 bis 99 : 1 polymerisiert und gegebenenfalls im Anschluß an die Ppropfpolymerisation die Gruppe



aus den Vinylcarbonsäureamid-Einheiten der Formel I unter Bildung von Aminogruppen abspaltet.

25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ppropfpolymerisation in wäßriger Lösung durchführt.

30 6. Verwendung der amphiphilen Ppropfpolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Verfestigungsmittel für Papier, als Fixiermittel für wasserlösliche und wasserunlösliche Störstoffe bei der Herstellung von Papier, als Dispergiermittel für anorganische und organische Pigmente, Farbstoffe, Beton und Pflanzenschutzmittel, als Waschmitteladditiv, als Beschichtungsmaterial für Düngemittel und Pflanzenschutzmittel, als Fußbodenpflegemittel, als Schutzkolloid für wäßrige Polymerdispersionen, als Verdicker für Kosmetikformulierungen, als Conditioner für Hautpflegemittel und als Bestandteil von haarkosmetischen Zubereitungen und von kosmetischen Zubereitungen für die Mundpflege.

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06652

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6	C08F271/00	C08F8/12	B01F17/00	C09B67/00	C11D3/37
D21H17/34	C09K17/20	C05G3/00			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C08F B01F C09B C11D D21H C09K C05G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 25759 A (BASF AG ;HARTMANN HEINRICH (DE); DENZINGER WALTER (DE); NILZ CLAUD) 28 September 1995 see claim 1 -----	1,2,5
Y	US 3 249 571 A (BARTMANN ET AL.) 3 May 1966 see claims 1,2 -----	1,2,5
A	GB 1 551 513 A (TOA PAINT CO LTD) 30 August 1979 see claim 1 -----	1
A	WO 94 08092 A (BASF AG ;NILZ CLAUDIA (DE); SENDHOFF NORBERT (DE); BREITSCHAFT WAL) 14 April 1994 see claim 1 -----	1,6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 April 1998	29/04/1998
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Meulemans, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06652

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9525759 A	28-09-95	DE 4409903 A EP 0751968 A FI 963778 A JP 9510488 T	28-09-95 08-01-97 22-11-96 21-10-97
US 3249571 A	03-05-66	NONE	
GB 1551513 A	30-08-79	JP 1261136 C JP 52112633 A JP 59035938 B DE 2711458 A NL 7702975 A	25-04-85 21-09-77 31-08-84 22-09-77 20-09-77
WO 9408092 A	14-04-94	DE 4233040 A AT 135431 T CA 2143747 A DE 59301914 D EP 0663031 A ES 2084513 T FI 951516 A JP 8501835 T US 5554261 A	07-04-94 15-03-96 14-04-94 18-04-96 19-07-95 01-05-96 30-03-95 27-02-96 10-09-96

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/06652

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 6	C08F271/00	C08F8/12	B01F17/00	C09B67/00	C11D3/37

D21H17/34      C09K17/20      C05G3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 6 C08F B01F C09B C11D D21H C09K C05G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 25759 A (BASF AG ;HARTMANN HEINRICH (DE); DENZINGER WALTER (DE); NILZ CLAUD) 28.September 1995 siehe Anspruch 1 ---	1,2,5
Y	US 3 249 571 A (BARTMANN ET AL.) 3.Mai 1966 siehe Ansprüche 1,2 ---	1,2,5
A	GB 1 551 513 A (TOA PAINT CO LTD) 30.August 1979 siehe Anspruch 1 ---	1
A	WO 94 08092 A (BASF AG ;NILZ CLAUDIA (DE); SENDHOFF NORBERT (DE); BREITSCHAFT WAL) 14.April 1994 siehe Anspruch 1 ---	1,6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1 Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

20.April 1998 29/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr. Aktenzeichen

PCT/EP 97/06652

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9525759 A	28-09-95	DE 4409903 A EP 0751968 A FI 963778 A JP 9510488 T	28-09-95 08-01-97 22-11-96 21-10-97
US 3249571 A	03-05-66	KEINE	
GB 1551513 A	30-08-79	JP 1261136 C JP 52112633 A JP 59035938 B DE 2711458 A NL 7702975 A	25-04-85 21-09-77 31-08-84 22-09-77 20-09-77
WO 9408092 A	14-04-94	DE 4233040 A AT 135431 T CA 2143747 A DE 59301914 D EP 0663031 A ES 2084513 T FI 951516 A JP 8501835 T US 5554261 A	07-04-94 15-03-96 14-04-94 18-04-96 19-07-95 01-05-96 30-03-95 27-02-96 10-09-96